

RASTLINSKA BIOMASA – Možni alternativni vir papirnih vlaken

PLANT BIOMASS – POTENTIAL ALTERNATIVE SOURCE OF PAPER FIBERS

Janja ZULE¹, Maja FRELIH¹, Lorna FLAJŠMAN¹

IZVLEČEK

Določili smo kemično sestavo stebelne biomase invazivnih in avtohtonih rastlinskih vrst, in sicer japonskega dresnika, velikega pajesna, deljenolistne rudbekije, kanele, navadnega pelina in navadnega trsta. Vpeljali smo analizi postopek separacije in kvantitativne določitve posameznih komponent biomase, in sicer celuloze, hemiceluloze, lignina, pepela ter heksanskega in etanolnega ekstrakta. Pri delu smo uporabili standardne gravimetrične metode. Analize so pokazale, da gre za tipične nelesne materiale, z vsebnostjo pepela (2,7–3,7 %), ekstraktov (1–11 %), celuloze (31–40 %), hemiceluloze (30–42 %) in lignina (17–26 %). Glede na kemično sestavo sklepamo, da je analizirana rastlinska biomasa potencialni vir celuloznih vlaken in drugih dragocenih naravnih spojin.

Ključne besede: invazivne in avtohtone rastline, kemična sestava, celulozna vlakna, zelene kemikalije

ABSTRACT

Stem biomass of the following invasive and native plants was chemically characterised: Japanese knotweed, tree of heaven, cutleaf coneflower, giant cane, common wormwood and reed. The analytical procedure for the separation and quantitative determination of individual biomass components, such as cellulose, hemicelluloses, lignin, ash, hexane as well as ethanol extract, was introduced. Standard gravimetric methods were applied for determinations. The analyses indicated that samples were typical non-wood materials with the content of ash (2.7–3.7 per cent), extracts (1–11 per cent), cellulose (31–40 per cent), hemicellulose (30–42 per cent) and lignin (17–26 per cent). In view of the chemical composition, it can be concluded that the analysed plant biomass represented a potential source of cellulose fibres and other valuable natural compounds.

Keywords: invasive and native plants, chemical composition, cellulose fibres, green chemicals

1 UVOD

Obnovljiva lignocelulozna biomasa rastlinskega izvora predstavlja izredno bogat surovinski vir, ki pa ni (dovolj) izkoriščen. Naravni materiali so alternativa fosilnim surovinam, in sicer predvsem premogu, nafti in zemeljskemu plinu, katerih zaloge so omejene, njihov vpliv na globalno segrevanje pa velik zaradi visokih emisij CO₂ in drugih toplogrednih plinov, ki se sproščajo pri njihovi predelavi. Med potencialno tehnološko pomembne lignocelulozne materiale prištevamo tujerodne invazivne rastline in hitrorastoče avtohtone enoletnice, drevesa in grmovnice, ostanke iz kmetijske predelave, zeleni odrez ter odpadno biomaso iz industrije in komunale. Zanimiva je predvsem presežna biomasa, torej material, ki ni porabljen pri industrijski predelavi in v kmetijstvu za prehranske namene. V lesno predelovalni panogi ostajajo lesna skorja, žaganje, odrezki in poškodovan les, medtem ko se v živilski industriji kopičijo tropine, otrobi, lušine in peške. V kmetijstvu nastaja stebelna biomasa žitaric in drugih kulturnih rastlin, ki pa ostaja na poljih ali pa se v najboljšem primeru uporablja za steljo, krmo za živali ali za kompostiranje. Pri urejanju zelenih površin in vzdrževanju vinogradov, oljčnikov ter sadovnjakov nastaja t. i. zeleni odrez, katerega količine so zelo velike. Večina lesnih ostankov in ze-

lenega odreza se predela v brikete in pelete ter se tako izkoristi za kurjavo ali pokrivanje energetskih potreb predelovalnih obratov.

Poseben izziv predstavljajo tujerodne rastlinske vrste, ki jih je v naravi v izobilju in so problematične zaradi hitrega zaraščanja ali invazivnega širjenja, s čimer izpodrivajo domače vrste in vplivajo na ekosistem. Povzročajo gospodarsko škodo, ker se zmanjšuje količina pridelkov, hkrati pa se višajo stroški vzdrževanja javnih površin. Invazivne rastline je treba sistematično odstranjevati, pri čemer se odpadno biomaso trenutno uničuje s sežigom. Zanimivi so tudi travniki in močvirja, ki zavzemajo velike površine. Na njih uspevajo različne vrste travnatih rastlin, vendar pa pokošena biomasa ni optimalno izrabljena oz. ni izrabljena kot material za tehnološke namene, čeprav gre za zajetne količine obnovljivih naravnih surovin.

Rastlinsko lignocelulozo sestavljajo predvsem strukturni polimeri, in sicer celuloza, hemiceluloze in lignin, v manjši meri pa tudi nizko-molekularni ekstraktivi in anorganske spojine. Celuloza je najbolj razširjena snov v naravi, je komponenta celičnih sten, sestavljena iz velikega števila glukoznih enot, ki se povezujejo v ravne verige, te pa preko vodikovih vezi v večje strukturne enote, imenovane fibrile, ki tvorijo vlakna. Hemiceluloze so komponente ce-

ličnih sten, v kemičnem smislu pa kompleksni, razvejani polisaharidi, ki jih sestavljajo pentozni (ksiloza, arabinoza) in heksozni (glukoza, manoza, galaktoza) monomeri. Lignin je tridimenzionalni, aromatski polimer, ki povezuje posamezna vlakna v trdno strukturo. Sestavljajo ga fenil-propanske enote, ki se med sabo povezujejo preko različnih kemijskih vezi. Lignocelulozna biomasa nastaja v naravi kot sestavina rastlinskih tkiv. Komplicirane naravne strukture je velikokrat težko ali celo nemogoče sintetizirati, lahko jih pa izoliramo iz rastlinskih tkiv, po potrebi modificiramo, fragmentiramo in/ali predelamo v produkte z visoko dodano vrednostjo, kot so npr. termoplastični kompoziti, nanokristalinična in nanofibrilirana celuloza ter številne »zelene« kemikalije, ki so neposredno uporabne ali pa predstavljajo osnovne gradnike pri sintezah v kemični industriji.

Različne vrste lignocelulozne biomase vsebujejo različne vsebnosti posameznih strukturnih komponent. Običajno prevladuje celuloza, in sicer znaša njena vsebnost od 25 do 55 %, koncentracija hemiceluloz se giblje od 25 do 50 % in lignina od 15 do 40 % v suhi masi snovi. Sestava in kemične lastnosti posameznih vrst biomase narekujejo njeno potencialno uporabnost, pri čemer je treba izpostaviti, da so tehnološko uporabne vse tri komponente (1,2,3,4).

Znano je, da je celuloza osnovna surovina v papirni industriji, kjer se uporablja predvsem lesna vlakna, vendar pa so drugi viri vlaknin, npr. slama in enoletne rastline pomembne predvsem v krajih, kjer primanjkuje lesa. Potencialni viri vlaknin so tudi invazivne in travnate rastline, vendar njihova morfologija, kemična zgradba, fizikalne in mehanske lastnosti še niso raziskane (5,6).

Namen naše raziskave je bil kemična karakterizacija nekaterih zelo razširjenih invazivnih in avtohtonih rastlinskih vrst, in sicer predvsem zaradi možne uporabe njihove biomase v papirništvu in za proizvodnjo zelenih kemikalij.

2 MATERIALI IN METODE

2.1 Vzorci

V sodelovanju z Botaničnim vrtom v Ljubljani in Notranjskim regijskim parkom Cerknjsko jezero smo pridobili vzorce stebelne biomase šestih tujerodnih invazivnih in avtohtonih rastlin, ki so v Sloveniji zelo razširjene. Opis je podan v Preglednici 1.

Preglednica 1. Izbrane rastline in njihove osnovne značilnosti
Table 1. Selected plants and their properties

Rastlina	Vrsta	Nahajališče	Značilnosti	Hektarski donos t/ha
Japonski dresnik (Fallopia japonica)	invazivna	celotna Slovenija	grmičasta trajnica	40
Veliki pajesen (Ailanthus altissima)	invazivna	ob cestah in na opuščeni zemljiščih	srednje veliko drevo	54
Deljenolistna rudbekija (Rudbeckia laciniata)	invazivna	Dravska dolina	zelnata trajnica	37
Kanela (Arundo donax)	invazivna	ob Dragonji, Strunjska dolina	travnata trajnica	59
Navadni pelin (Artemisia vulgaris)	avtohtona	celotna Slovenija	zelnata trajnica	39
Navadni trst (Phragmites australis)	avtohtona	Cerkniško jezero, Ljubljansko barje	travnata trajnica	54

Rastlinska biomasa za kemične analize je bila nabrana v okolici Ljubljane v mesecu septembru 2016, z izjemo kanele (Strunjan) in navadnega trsta (Cerkniško jezero).

2.2 Priprava vzorcev

Vzorci smo posušili na zraku pri sobni temperaturi. Pred analizo smo stebelno biomaso razrezali na fragmente velikosti približno 1 cm. Tako pripravljeno biomaso smo pomleli na laboratorijskem mlinu RETSCH ZM 200 do velikosti delcev 0,5 mm.

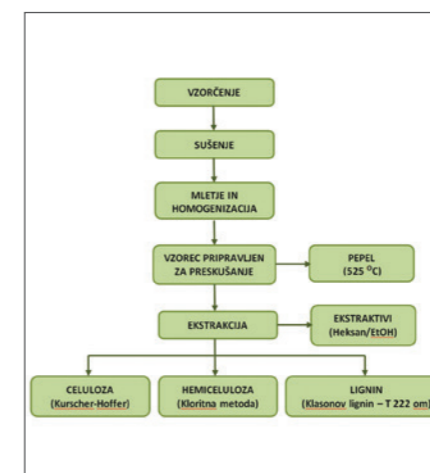
2.3 Kemična analiza biomase

V vzorcih biomase smo ovrednotili vse najpomembnejše komponente, in sicer celulozo, hemicelulozo, lignin, ekstraktive in pepel. Analize smo izvajali v

skladu s standardnimi ali uveljavljenimi gravimetričnimi metodami. Celoten analizi postopek je prikazan na sliki 1.

Suhota

Suhoto smo določili v skladu s SIST EN 14346 s sušenjem zmletih vzorcev pri 105 °C do konstantne mase.



Slika 1. Predpriprava in kemična analiza biomase
Figure 1. Pretreatment and chemical analysis of biomass

Pepel

Pepel smo določili s sežigom suhih vzorcev pri 525 °C v skladu s TAPPI T211 om-12. Vsebnost pepela (anorganske snovi) smo podali kot % v suhi masi

Ekstraktivna snov (heksanski in etanolni ekstrakt)

Vsebnost ekstraktivov smo določili v skladu s standardom TAPPI T204.

5 g vzorca smo 8 ur ekstrahirali s heksanom na aparatu Soxhlet. Dobljeni ekstrakt smo posušili na rotavaporju in nato še pri 105 °C in stehali. Ekstrakcijo smo nadaljevali z etanolom pri enakih eksperimentalnih pogojih. Vsebnost heksanskega ekstrakta (lipo-filni ekstraktivi) in etanolnega ekstrakta (hidrofilni ekstraktivi) smo podali kot % v suhi masi.

Celuloza

Vsebnost celuloze smo določili s Kürschner–Hofferjevo metodo. 1 g vzorca, ki smo ga predhodno ekstrahirali s etanolom, smo zmešali s 25 ml nitracijske zmesi (20 ml 65 % HNO₃ in 80 ml etanola) in 1 uro segrevali na vodni kopeli pod reflukso. Postopek smo ponovili trikrat z enakim volumnom nitracijske zmesi, nato pa zmes odstranili in dodali 100 ml destilirane vode in pustili vreti 30 minut. Potem smo vzorec prefiltrirali skozi steklen filterni lonček srednje gostote, trden preostanek pa temeljito sprali z etanolom in vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost celuloze izrazili kot % v suhi masi vzorca.

Hemiceluloza

Hemicelulozo smo določili v skladu s TAPPI 149-75 metodo (kloritna metoda). 0,5 g predhodno ekstrahiranega vzorca smo dodali 60 ml vode, 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita in stresali 1 uro pri 70 °C. Po tem času smo dodali 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita ter ponovno segrevali pri enakih pogojih z občasnim mešanjem. Po treh zaporednih ponovitvah smo zmes ohladili in trden preostanek (holoceluloza) prefiltrirali skozi steklen filterni lonček srednje gostote. Izolirano holocelulozo (celuloza + hemiceluloza) smo sprali z vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost hemiceluloze smo izračunali tako, da smo od vsebnosti holoceluloze odšteli predhodno določeno celulozo. Vrednost smo izrazili kot % v suhi masi.

Lignin

Lignin smo določili kot Klasonov lignin po predhodni ekstrakciji z etanolom, v skladu s TAPPI T222-om11. 1 g vzorca smo dodali 15 ml 72 % žveplene kisline, ki pri sobni temperaturi hidrolizira celulozo in hemicelulozo do enostavnih sladkorjev. Po 2 urah smo vzorcju dodali toliko vode, da se je koncentracija kisline znižala na 3 %. Zmes smo pustili vreti 4 ure, nakar smo jo prefiltrirali skozi steklen filterni lonček srednje gostote. Filterni preostanek smo sprali z vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost lignina smo podali kot % v suhi masi.

Vse analize smo izvedli v najmanj 2 paralelkah. Dobljeni rezultati so povprečne vrednosti vseh meritev.

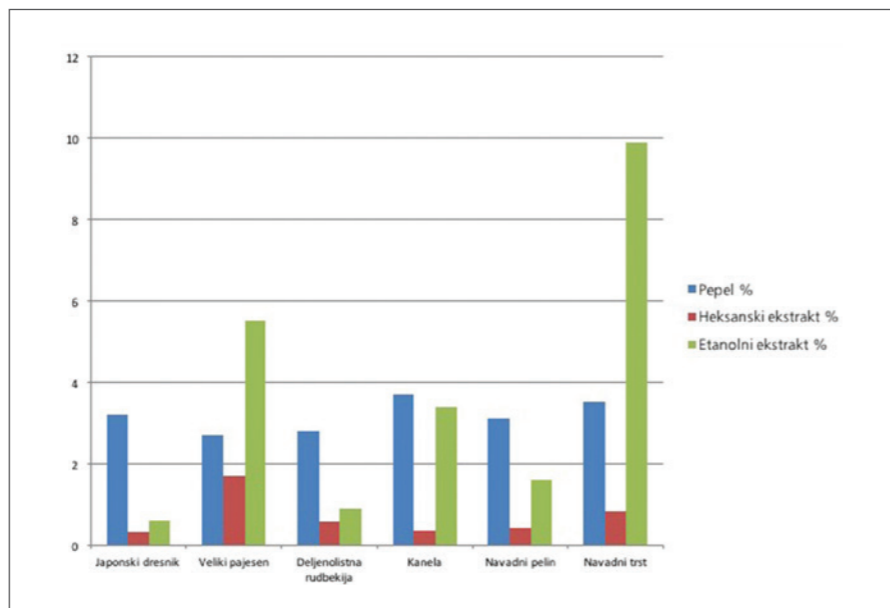
3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Rezultati analiz pepela in obeh ekstraktov so prikazani na sliki 2. Vsebnosti pepela so se gibale med 2,7 in 3,8 % in ni zaznani bistvenih razlik med invazivnimi in avtohtonimi vrstami. Vrednosti so višje kot pri lesnih vzorcih, npr. bukvi ali smreki, kjer se gibljejo med 0,5 in 1 %.

Vse vrednosti za heksanski ekstrakt se gibljejo pod 1 %, izjema je pajesen (drevo), kjer vrednost doseže celo 1,7 %. Rastlinske hidrofobne ekstraktive običajno sestavljajo maščobne komponente in voski. Dobljene vrednosti (0,33–0,83 %) so dokaj primerljive z listavci, npr. z bukvijo.

Vsebnosti etanolnega ekstrakta sta relativno nizki, in ne presejata 1 % le pri japonskem dresniku in rudbekiji. Največ hidrofilnih ekstraktivov smo izmerili pri pajesni in navadnem trstu, kjer so vrednosti dosegle skoraj 10 %. Hidrofilne ekstraktive v rastlinskih tkivih običajno sestavljajo fenolne spojine in nizkomolekularni sladkorji.

Rezultati določitve celuloze, hemiceluloze in lignina v vzorcih so prikazani na sliki 3. Pri japonskem dresniku in kaneli je bila celuloza prevladujoča komponenta (40 in 38 %), v drugih rastlinah je bilo nekoliko več hemiceluloze, npr. v steblih navadnega pelina celo 42 %. V primeru navadnega trsta so bile koncentracije obeh ogljikovih hidratov skoraj enake. Vrednosti lignina so se gibale med 17 % (deljenolistna rudbekija) in 26 % (navadni trst).



Slika 2. Vsebnost pepela, heksanskega in etanolnega ekstrakta
Figure 2. Content of ash, hexane and ethanol extract

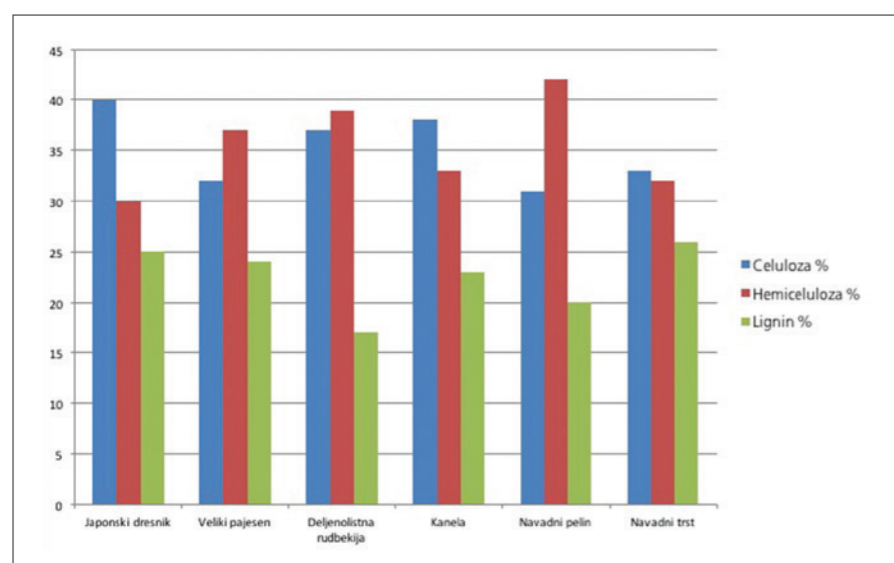
Za celulozno in papirno industrijo je pomembno, da ima potencialni oz. alternativni vir celuloznih vlaken čim nižjo vsebnost ekstrakta in lignina. Ugodna kemična sestava pripomore k lažji delig-

zadostnih količinah, lahko dostopen in primeren za skladiščenje. Postopek delignifikacije mora biti ekološko primeren in ekonomsko učinkovit, kar pomeni, da so uporabne vse glavne komponente biomase, torej tudi preostali ogljikovi hidrati in ligninska frakcija, in sicer za pridobivanje tržno zanimivih stranskih produktov in zelenih kemikalij, saj vlakna predstavljajo v povprečju le eno tretjino biomase.

V sklopu nadaljnjih raziskav bomo podrobneje okarakterizirali tudi morfološke in papirniške lastnosti predstavljenih invazivnih in avtohtonih rastlinskih vrst ter na osnovi poglobljene kemične analize ocenili različne možnosti za njihovo tehnološko predelavo v produkte z visoko dodano vrednostjo.

4 SKLEPI

Kemična analiza stebelne biomase šestih v Sloveniji zelo razširjenih vrst invazivnih (japonski dresnik, veliki pajesen, deljenolistna rudbekija, kanela) in avtohtonih (navadni pelin, navadni trst) rastlin je pokazala, da je njihova kemična struktura zelo podobna, vendar pa se razlikuje od tipičnih lesnih vrst, ki se uporabljajo za proizvodnjo papirja. Značilna je nekoliko nižja vsebnost celuloze in lignina ter višja koncentracija pepela, v nekaterih primerih pa tudi ekstraktivnih snovi. Z vidika kemične sestave so vse omenjene rastline možen vir celuloznih vlaken, vendar pa bodo njihove papirniške lastnosti še predmet nadaljnjih raziskav. Omenjena biomasa ima dokaj visok hektarski donos, njeno odstranjevanje pa je nujno zaradi invazivnosti in preraščanja površin. Izrada velikih količin za namene tehnološke predelave v produkte z dodano vrednostjo, kamor sodi tudi papir, bi bila smotnejša od sežiga. Dodatne analize in ekonomske študije bodo pripomogle



Slika 3. Vsebnost strukturalnih komponent celuloze, hemiceluloze in lignina
Figure 3. Content of the structural components of cellulose, hemicellulose and lignin

Če primerjamo dobljene vrednosti za vsebnost celuloze z lesom, ki je osnovna surovina v papirni industriji, ugotovimo, da je v lesu v povprečju več celuloze, in sicer med 40 in 50 % in nekoliko manj hemiceluloze (25 do 35 %). Vsebnosti lignina so podobne kot pri listavcih (20 do 25 %) in nekoliko nižje kot v primeru iglavcev (25 do 30 %).

Ker za omenjene rastline v literaturi nismo našli podatkov o njihovi kemični sestavi, smo za primerjavo vzeli nelesni material, in sicer pšenično slamo, ki se ponekod uporablja kot vir celuloze v papirništvu. Slednja je vsebovala kar 7,5 % pepela, 2,3 % ekstrakta, 35 % celuloze in 18 % lignina (7,8).

nifikaciji in večjemu vlakninskemu izkoristku, hkrati pa se izognemo tehnološkim težavam med proizvodnjo papirja zaradi izločanja lepljivih smol in voskov na strojni opremi. Nezaželena je tudi visoka vsebnost pepela, še zlasti če tega sestavlja silicijev dioksid, ki je zelo abraziven in povzroča nastanek oblog na uparjalnikih ligninske lužnice drugih grelnih napravah.

Visoka vsebnost celuloze v biomasi pa še ne pomeni, da je material uporaben za papirništvo. Pomembne karakteristike so tudi morfološke lastnosti pridobljenih vlaken, in sicer dolžina, širina in debelina ter njihova belina in mehanska jakost. Material mora biti razpoložljiv v

k učinkovitejši tehnološki izrabi obnovljivih virov, kot so invazivne in avtohtone rastlinske vrste.

ZAHVALA

Delo je bilo opravljeno znotraj razvojno-raziskovalnega programa CEL.KROG »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov«, ki je sofinanciran s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport in Evropske unije, Evropski sklad za regionalni razvoj 2016–2020. Zahvaljujemo se kolegom iz Botaničnega vrta Ljubljana za sodelovanje pri izbiri in pridobitvi vzorcev, ter kolegom iz Biotehniške fakultete – oddelek za lesarstvo za pomoč pri pripravi vzorcev.

5. LITERATURA

- [1.] ALEN, R. (Ed.). *Biorefining of Forest Resources, Book 20 (Papermaking Science and Technology)*, Paperi ja Puu Oy, Porvoo, Finland, 2011
- [2.] MAITY, S.K.. *Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 43, str. 1427–1445
- [3.] WETTSTEIN, S.G., ALONSO, D.M., GÜRBÜS, E.I., DUMESIC, J.A. *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. Current Option in Chemical Engineering*, 2012, vol. 1, str. 218–224
- [4.] OGGIANO, N., ANGELINI, L.G., CAPPEPETTO, P. *Pulping and paper properties of some fibre crops. Industrial Crops and Products*, 1997, vol. 7, št. 1, str. 59–67
- [5.] PAHKALA, K., PIHALA, M.. *Different plant parts as raw material for fuel and pulp production. Industrial Crops and Products*, 2000, vol. 11, št. 2–3, str. 119–128
- [6.] VERVERIS, C., GEORGHIOU, K., CHRISTODOULAKIS, N., SANTAS, P., SANTAS, R. *Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. Industrial Crops and Products*, 2004, vol. 19, št. 3, str. 245–254
- [7.] DANIELEWICZ, D., SURMA-SLUSARSKA, B., ŽUREK, G., MARTYNIK, D. *Selected grass plants as biomass fuels and raw materials for papermaking. Part I. Calorific value and chemical composition. BioResources*, 2015, vol. 10, št. 4, str. 8539–8551
- [8.] DANIELEWICZ, D., SURMA-SLUSARSKA, B., ŽUREK, G., MARTYNIK, D., KMIOTEK, M., DYBKA, K. *Selected grass plants as biomass fuels and raw materials for papermaking. Part II. Pulp and paper properties BioResources*, 2015, vol. 10, št. 4, str. 8552–8564

¹Janja ZULE, ¹Maja FRELIH, ¹Lorna FLAJSMAN
¹Inštitut za celulozo in papir,
Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana



Podjetje DIMAS d.o.o. zastopa vodilnega svetovnega proizvajalca sistemov za centralno mazanje strojev in naprav podjetje SKF, ki je v zadnjih letih prevzelo nemško podjetje WILLY VOGEL, finsko podjetje SAFEMATIC, argentinsko podjetje CIRVAL in ameriški LINCOLN.



Vsa ta podjetja so specializirana izključno za mazalne sisteme, integrirana v SKF pa predstavljajo eno izmed SKF petih platform: Mazalni sistemi.

Dejavnost podjetja DIMAS d.o.o.:

Izbira in izvedba najboljših tehničnih rešitev na področju mazanja različnih proizvodnih in obdelovalnih strojev, transportnih linij, verig, jeklenih vrvi, gradbene in kmetijske mehanizacije in ostalih naprav.

Še posebej smo usposobljeni za projektiranje, izvedbo, zagone in vzdrževanje vseh vrst mazalnih sistemov v papirništvu.

Sodelujemo z vsemi slovenskimi papirnicami, prevzemamo in izvajamo večje in velike projekte na ključ tudi izven Slovenije (Nemčija, Avstrija, Hrvaška).



DIMAS, d.o.o.

Cesta na Svetje 2, 1215 Medvode

Tel: +386 (0)59 101 884 | E-mail: info@dimas.si | www.dimas.si